

# МОДЕЛИРОВАНИЕ РСТ–ДИАГРАММ МЕТАЛЛОГИДРИДОВ В ОБЛАСТИ НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ФАЗ

*В.С. Маринин, К.Р. Умеренкова, Ю.Ф. Шмалько*  
*Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАНУ,*  
*г. Харьков, Украина*

Модель неидеального (взаимодействующего) решеточного газа применена для исследования фазовых равновесий в металлгидридах методом термодинамической теории возмущений. Рассчитанные кривые распада неупорядоченных фаз гидридов PdH<sub>x</sub>, NbH<sub>x</sub> и температурные зависимости давления на плато изотерм растворимости водорода хорошо согласуются с экспериментальными данными. Получены выражения для энтальпии и энтропии разложения гидридных фаз и для РСТ-зависимостей как ниже, так и выше критической точки α-β-перехода. Построены СТ- и РСТ-диаграммы в различных вариантах предложенной модели.

Атомно-водородные энерготехнологии в настоящее время претерпевают новый этап интенсивного развития в промышленно развитых странах. Это связано с повышением внимания к экологическим преимуществам водородной энергетики, а также с уникальностью энергетических свойств водорода. Однако широкое использование водорода сдерживается отсутствием материалов и устройств, которые позволяли бы эффективно и безопасно аккумулировать и перерабатывать его. Перспективными с этой точки зрения являются обратимые металлгидриды. На сегодняшний день известно более 250 металлов, сплавов и интерметаллидов, которые могут поглощать и выделять изотопы водорода при относительно мягких термодинамических условиях. Однако экспериментальные данные об их свойствах недостаточно систематизированы, а существующие теоретические представления не позволяют с удовлетворительной точностью рассчитывать параметры фазовых равновесий в таких системах типа газ-твердое тело.

В работах [1,2] нами проведено термодинамическое описание водородной подсистемы металлгидридов (МГ) переходных металлов на базе предложенной модели неидеального (взаимодействующего) решеточного газа Н-атомов с учетом как прямого (Н-Н)-взаимодействия, так и расширения металлической матрицы МГ при растворении водорода. Равновесные свойства решеточного газа определены методом модифицированной теории возмущений (МТВ) для базисного случая растворов внедрения с единственным типом эквивалентных междоузлий. Это позволило сделать выводы о происхождении наблюдаемых особенностей диаграмм состояния МГ в области неупорядоченных α, β(α′)-фаз (асимметрия кривых распада, положение критических точек).

В рамках данной модели получена связь между макроскопическими характеристиками растворов Ме-Н, в частности, параметрами фазовых переходов [2], и микроскопическими (атомными) характеристиками водородной подсистемы и решетки металла. Предполагается, что исходная кристаллическая структура индивидуального металла идентична структуре Ме-подрешетки гидроксида МеН<sub>x</sub>. Поскольку

ку при указанных типах переходов α → β(α′) упаковка атомов металла не изменяется, химический потенциал μ<sub>Н</sub> = G<sub>Н</sub>/N<sub>Н</sub> Н-компонента МГ, т.е. удельная (на атом Н) энергия Гиббса G<sub>Н</sub> имеет вид [1]

$$\beta \mu_H^+(\theta, T) = \ln \frac{\theta}{1-\theta} + \frac{W_1 \theta}{T(1+\alpha c_s \theta)} + \frac{W_2 \theta^2}{T^2(1+\alpha c_s \theta)^2}, \quad (1)$$

где β=1/kT; μ<sub>Н</sub><sup>+</sup> = μ<sub>Н</sub> - μ<sub>Н</sub><sup>st</sup>; μ<sub>Н</sub><sup>st</sup>(T) – химический потенциал в стандартном состоянии (β μ<sub>Н</sub><sup>st</sup> = G<sub>Н</sub><sup>st</sup>/RT); θ=c/c<sub>s</sub>; c – концентрация Н в виде атомного отношения Н/Ме; c<sub>s</sub> – сорбционная емкость металла (максимальное значение c); α = c<sup>-1</sup>(ΔV(c)/V) – коэффициент дилатации Ме-матрицы [3]. Постоянные W<sub>1</sub>, W<sub>2</sub> равны

$$W_1 = 2I_1 n_M (\sigma_1^3 / v_0) E_1 c_s, \quad W_2 = (3I_2 / 4I_1^2) W_1^2, \quad (2)$$

где I<sub>1</sub> = -5,585, I<sub>2</sub> = 1,262 – параметры модели МТВ; n<sub>М</sub> – число атомов Ме, приходящихся на элементарную ячейку; v<sub>0</sub> – ее объем при c=0; E<sub>1</sub> и σ<sub>1</sub> – параметры потенциала (Н-Н)-взаимодействия u<sub>НН</sub>(r) = kE<sub>1</sub>φ(r/σ<sub>1</sub>) [1].

В настоящей работе предложенный метод описания термодинамических свойств решеточного Н-газа применен для получения аналитических выражений, позволяющих моделировать РСТ-диаграммы гидридных систем как в гомогенных фазовых полях (в том числе при закритических состояниях), так и в области двухфазных α-β(α′)-равновесий.

## 1. РАСЧЕТ КРИВЫХ РАСПАДА (СТ-ДИАГРАММ)

Ветви θ<sub>x</sub>(T) кривой распада гомогенной фазы системы Ме-Н на неупорядоченные фазы x=α,β определяются условиями равновесия

$$\begin{cases} p_H(\theta_\alpha, T) = p_H(\theta_\beta, T); \\ \mu_H^+(\theta_\alpha, T) = \mu_H^+(\theta_\beta, T), \end{cases} \quad (3)$$

где p<sub>Н</sub> – давление решеточного Н-газа [2].

Расчеты СТ-диаграмм согласно (3) показали возможное существование неустойчивых решений в интервале 0,9 < T/T<sub>c</sub> < 1, т.е. вблизи критической температуры T<sub>c</sub>. Поэтому зависимости θ<sub>x</sub>(T) для ряда

гидридов рассчитаны нами исходя из следствия условий (3) – правила равных площадей, которое в данной модели приобретает следующий вид.

Из общих термодинамических соотношений  $\mu = (\rho f)'$  и  $p = \rho^2 f'$  (где  $f$  – удельная свободная энергия Гельмгольца  $F(\rho, T)$ ,  $\rho$  – плотность числа частиц,  $A' \equiv (\partial A / \partial \rho)_T$ ) следует, что для решеточного H-газа в схеме, учитывающей дилатацию решетки,

$$\lambda \frac{\partial p_H(y, T)}{\partial y} = y \cdot \frac{\partial \mu_H^+(y, T)}{\partial y}, \quad (4)$$

если переменная  $y = \lambda \rho_H$  отличается от плотности числа H-атомов  $\rho_H$  постоянным множителем  $\lambda$ . При  $\lambda = \Omega / c_s$  переменная  $y = \tilde{\theta}$ , где  $\tilde{\theta} = \theta / (1 + \alpha c_s \theta)$  – “обобщенная” относительная концентрация водорода [2],  $\Omega = v_0 / n_M$  – удельный объем Ме-матрицы. Интегрируя по частям равенство (4) по переменной  $y = \tilde{\theta}$  с пределами  $\tilde{\theta}_x = \theta_x / (1 + \alpha c_s \theta_x)$ , где  $\theta_x$  удовлетворяют уравнениям (3), получим для изотерм  $\mu_H^+(\tilde{\theta})$ :

$$0 = p_H^{(\beta)} - p_H^{(\alpha)} = \frac{c_s}{\Omega} \int_{\tilde{\theta}_\alpha}^{\tilde{\theta}_\beta} [\mu_H^{+(PL)} - \mu_H^+(\tilde{\theta})] d\tilde{\theta}. \quad (5)$$

Здесь  $A^{(PL)}(T) = A^{(\alpha)} = A^{(\beta)}$ , где  $A^{(x)}(T) \equiv A(\theta_x, T)$  – значения функций  $(p_H, \mu_H^+)$  на границах фаз  $x = \alpha, \beta$ .

Таким образом, правило равных площадей, ограниченных кривой  $\mu_H^+(\tilde{\theta})$  и прямой  $\mu_H^{+(PL)}$ , выполняется в плоскости  $(\mu_H^+ - \tilde{\theta})$ . Найдя координаты

$\tilde{\theta}_x(T)$  согласно (5), мы получим ветви  $\theta_x(T)$  кривой распада согласно зависимости, обратной  $\tilde{\theta}(\theta)$ , т.е.  $\theta_x = \tilde{\theta}_x / (1 - \alpha c_s \tilde{\theta}_x)$ . Далее, из общего соотношения  $\partial \mu / \partial v = v(\partial p / \partial v)$ , где  $v = 1/\rho$ , следует альтернативная формулировка (5) – правило равных площадей, ограниченных изотермой  $p_H(1/\tilde{\theta})$  и прямой  $p_H^{(PL)}$ , т.е. в плоскости  $(p_H - \tilde{\theta}^{-1})$ .

Проведем расчеты кривых распада неупорядоченных фаз МГ для различных типов упаковок Ме-матрицы. В частности, для системы Pd–H (ГЦК, О-междоузлия,  $n_M = 4$ ,  $\alpha = 0,19$ ,  $c_s \approx 0,6$ )  $W_1 = -2950$  К [2].

Для системы Nb–H (ОЦК, Т-междоузлия,  $n_M = 2$ ,  $\alpha_0 = v_0^{1/3} = 3,301 \cdot 10^{-10}$  м [4]) затруднение возникает при определении величины  $c_s$ . В отличие от  $\alpha$ - $\beta$ -равновесий в гидриде палладия, температурная протяженность области  $\alpha$ - $\alpha'$ -равновесий в гидриде ниобия невелика. Ниже некоторой температуры ( $T_{\min}^{\alpha-\alpha'}$ ) ОЦК-фазы  $\alpha$ ,  $\alpha'$  и их двухфазные области ( $\alpha + \alpha'$ ) переходят в различные упорядоченные фазы внедрения ( $\beta$ ,  $\zeta$  и др.), которые испытывают дальнейшие превращения [3].

Величина  $T_{\min}^{\alpha-\alpha'}$  различна по данным разных авторов; согласно [5] она расположена ниже эвтектической точки и составляет 343 К. Из данных [3–5] можно оценить величину  $c_s^{Nb} \approx 0,65$ , что дает согласно (2) для системы Nb–H  $W_1 = -2617$  К.

На рис. 1 показаны рассчитанные по правилу (5) границы областей неупорядоченных фаз в гидридах Pd и Nb, а также критические точки  $\alpha$ - $\beta$  ( $\alpha'$ )-переходов, параметры которых определены в работе [2].

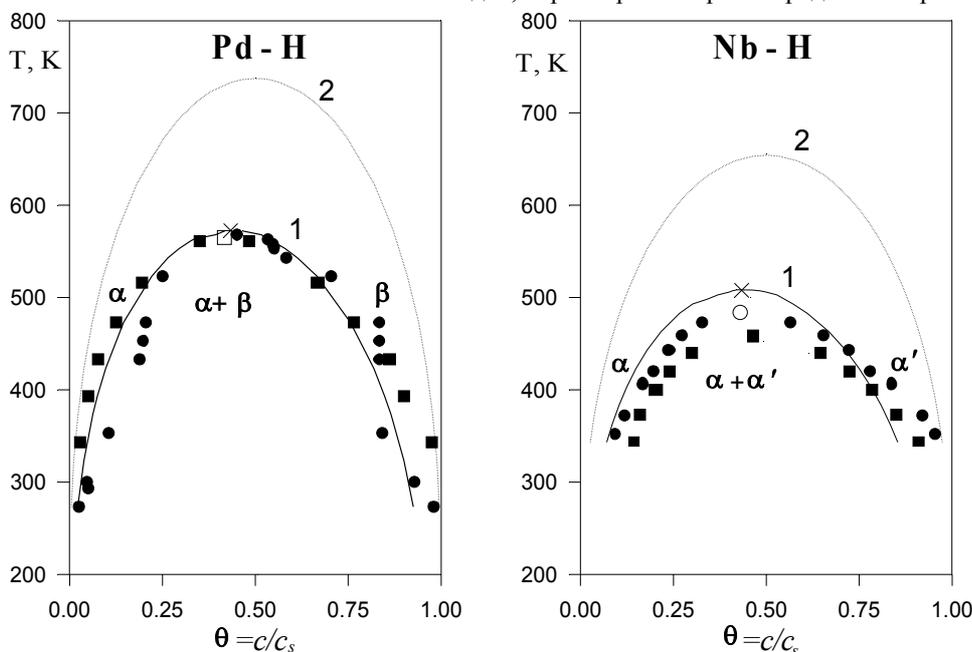


Рис. 1. Границы областей неупорядоченных фаз  $\alpha$ ,  $\beta$  ( $\alpha'$ ) твердых растворов Pd–H и Nb–H. Расчет согласно (5): 1 – вариант (2,  $\alpha$ ) для  $\mu_H^+$ , 2 – вариант (1, 0), эквивалентный модели Лэйчера ( $W_2 = \alpha = 0$ ). Экспериментальные данные из источников: Pd–H – ● [6], ■ [3]; Nb–H – ● [7] ( $c_s = 0,8$ ), ■ [5]. Критические точки: расчет (2,  $\alpha$ ) – ×; эксперимент – Pd–H □ [3], Nb–H ○ [7].

Кривые 1 получены с использованием общего выражения (1) для химического потенциала в рам-

ках теории возмущений, кривые 2 – варианта (1,0) для  $\mu_H^+$  [2]. Этот вариант представляет собой аналог модели Лэйчера [6], использующей приближение Брэгга–Вильямса для жесткой решетки, что соответствует частному случаю выражения (1) при  $W_2 = \alpha = 0$ . Как видно, вариант (1,0) дает результаты для  $\theta_x(T)$ , плохо согласующиеся с опытными данными, приведенными в работах [3–7]. Кроме того, расчеты в любых вариантах теорий, содержащих только линейные по концентрации слагаемые в избыточном химическом потенциале  $\mu_H^E = \mu_H - \mu_H^{id}$  (где  $\mu_H^{id} = \mu_H^{st} + \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)$  соответствует идеальному решеточному Н-газу), дают кривые распада, симметричные относительно центральной вертикали  $\theta=1/2$ . Неспособность описать реально наблюдаемую асимметрию фазовых диаграмм является принципиальным недостатком подобных моделей. Расчеты для неидеального Н-газа по схеме МТВ–2, учитывающей в выражении (1) член второго порядка ( $W_2 \neq 0$ ) и дилатацию Ме-матрицы ( $\alpha \neq 0$ ) при растворении водорода, приводят к хорошему не только качественному (сдвиг и асимметрия СТ-кривых), но и количественному согласию с экспериментальными данными. Это указывает на адекватность предложенной модели [1,2] для водородной подсистемы МГ.

## 2. РСТ-ДИАГРАММЫ В ОБЛАСТИ $\alpha$ - $\beta$ ( $\alpha'$ )-РАВНОВЕСИЙ

Фазовые диаграммы, связывающие давление  $p_{H_2}$  газообразной фазы  $H_2$  с параметрами  $c$   $T$  гидрида, могут быть получены из условия равенства химических потенциалов Н-подсистемы гидрида  $\mu_H(c, T)$  и  $H_2$ -фазы  $\mu_{H_2}(p_{H_2}, T)$  в расчете на атом Н:

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2}(p_{H_2}, T) = \mu_H(c, T) \quad (6)$$

Если при заданных  $c$ ,  $T$  происходит разложение нестехиометрического гидрида  $MeH_\beta$  на  $H_2$  и  $\alpha$ -твердый раствор  $MeH_\alpha$ , на РСТ-диаграммах в двухфазной области ( $\alpha+\beta$ ) появляются отрезки постоянного давления (плато)  $p_{H_2}^{(PL)}(T)$ , положение которых можно определить из равенства [3,4]

$$\frac{c_\beta - c_\alpha}{2} \beta \mu_{H_2}^{(PL)} = \beta (h_{MH}^{(\beta)} - h_{MH}^{(\alpha)}) - (s_{MH}^{(\beta)} - s_{MH}^{(\alpha)}), \quad (7)$$

где  $\mu_{H_2}^{(PL)} \equiv \mu_{H_2}(p_{H_2}^{(PL)}, T)$  – химический потенциал  $H_2$  на плато;  $\beta h_{MH}^{(\alpha)} \equiv H_{MH}(c_x, T) / RT$ ,  $s_{MH}^{(\alpha)} \equiv S_{MH}(c_x, T) / R$  – удельные энтальпии и энтропия гидрида на границах фаз  $c_x(T) = c_\alpha \theta_x(T)$ , определяемых согласно (5).

Для химического потенциала  $\mu_{H_2}$  водорода, находящегося в равновесии с гомогенными фазами  $\alpha$ ,

$\beta$  при  $\theta < \theta_\alpha$  и  $\theta > \theta_\beta$ , и для  $\mu_{H_2}^{(PL)}$  в (7) при равновесии с двухфазной ( $\alpha+\beta$ )-областью  $\theta_\alpha < \theta < \theta_\beta$  (рис. 1) можно применить выражение, полученное методом МТВ [1], или его частный случай при ограниченных давлениях:

$$\beta \mu_{H_2}(p_{H_2}, T) = \beta h_{H_2}^0(T) - s_{H_2}^0(T) + \ln p_{H_2} + \frac{B_{H_2}(T)}{RT} p_{H_2}, \quad (8)$$

где  $\beta h_{H_2}^0(T) = H_{H_2}^0 / RT$ ,  $s_{H_2}^0 = S_{H_2}^0 / R$  – удельные значения энтальпии  $H_{H_2}^0$  и энтропии  $S_{H_2}^0$  в стандартном идеальном-газовом состоянии;  $B_{H_2}$  – второй вириальный коэффициент [8]. В закритической области  $T > T_c$  до давлений порядка 400 атм, мы используем выражение (8) для описания РСТ-кривых, а при еще более высоких  $p_{H_2}$  – общее выражение для  $\mu_{H_2}$  [1], справедливое как в газообразном, так и в жидком состояниях  $H_2$ . В области  $\alpha$ - $\beta$ -равновесий, т.е. при  $p_{H_2} < p_{H_2}^{(c)}$ , где критическое давление  $p_{H_2}^{(c)}$  обычно существенно меньше 50 атм, оценки [1] позволяют использовать приближение идеального газа для (8), ограничившись членом  $\ln p_{H_2}$ .

Заметим, что при трехфазном ( $\alpha+\beta+H_2$ ) равновесии, кроме условий (3) выполняется, в частности, равенство  $\mu_{Me}^{(\alpha)} = \mu_{Me}^{(\beta)}$  [4], причем  $\mu_{MH}^{(x)} = \mu_{Me}^{(x)} + c_x \mu_H^{(x)}$ . После несложных преобразований для кривых  $p_{H_2}(\theta, T)$ , пересекающих одно- и двухфазные области МГ, согласно (6)–(8) получим:

$$\ln p_{H_2}(\theta, T) = \ln p_{H_2}^{(PL)}(T) + 2\beta [\mu_H^+(\theta, T) - \mu_H^{(PL)}(T)], \quad (9)$$

где  $\mu_H^{(PL)}(T)$  определяется из уравнений (5) или (3) как высота плато на концентрационных зависимостях изотерм  $\mu_H^+(\theta)$ . Давление разложения (диссоциации)  $\beta$ -фазы, т.е. перехода  $\beta \rightarrow \alpha$ , может быть представлено в традиционном вантгоффовском виде

$$\ln p_{H_2}^{(PL)}(T) = - \frac{\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}}{RT} + \frac{\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}}{R}. \quad (10)$$

Энтальпия и энтропия  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода равны

$$\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha} \equiv H_{H_2}^0 + 2RT \Delta_{\beta \rightarrow \alpha}, \quad \Delta S_{\beta \rightarrow \alpha} \equiv S_{H_2}^0 - 2R \Delta_{\beta \rightarrow \alpha}, \quad (11)$$

где  $\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}(T) = \beta (h_{MH}^{(\alpha)} - h_{MH}^{(\beta)}) / (\theta_\beta - \theta_\alpha) = \beta (h_H^{+(\alpha)} - h_H^{+(\beta)}) / (\theta_\beta - \theta_\alpha)$  соответ-

ствует относительной разности удельных энтальпий решеточного Н-газа  $h_H^{(x)}(T) \equiv h_H^{st}(T) + h_H^+(\theta_x, T)$  на границах гомогенных фаз  $\theta_x(T)$ . При переходе от выражений (6) – (8) к (9) – (11) мы учли, что из равенств (3) следует  $\theta_\alpha z_H^{(\alpha)} \equiv \theta_\beta z_H^{(\beta)}$  ( $z_H$  – фактор сжи-

маемости Н-газа [1]); кроме того, легко показать (в частности, графическим способом), что  $\theta_\alpha h_H^{+(\alpha)} - \theta_\beta h_H^{+(\beta)} \cong h_H^{+(\alpha)} - h_H^{+(\beta)}$ . Зависимость

$h_H^+(\theta, T)$  энтальпии  $h_H^+ = \mu_H^+ + S_H^+ / \beta$ , следующая из выражений для энергии Гельмгольца  $f_H(\theta, T)$  и для стандартных функций Н-газа [1], имеет вид

$$\beta h_H^+(\theta, T) = \beta \mu_H(\theta, T) - \left( \frac{\partial f_H}{\partial T} \right)_\theta - \beta h_H^{st}(T) =$$

$$= -1 - \frac{1}{\theta} \ln(1 - \theta) + \frac{W_1 \theta}{T(1 + \alpha c_s \theta)} + \frac{(4/3)W_2 \theta^2}{T^2(1 + \alpha c_s \theta)^2}. \quad (12)$$

При  $T < T_c$  и  $\theta_\alpha < \theta < \theta_\beta$  второе слагаемое в правой части (9) равно нулю, откуда давление диссоциации  $\beta$ -фазы равно значению  $p_{H_2}^{(PL)}$  на плато изотерм  $p_{H_2}(\theta)$  и определяется согласно (10) – (12).

В таблице приведены рассчитанные согласно (11) и экспериментальные [3,4,9] значения энталь-

пии и энтропии диссоциации  $\beta$ -фазы  $PdH_x$  в интервале от  $0^\circ C$  до расчетной критической температуры  $t_c = 299,71^\circ C$  ( $T_c = -0,2163 W_1 / (1 + \alpha c_s)$ ) [2]. При этом для  $H_{H_2}^0, S_{H_2}^0$  – термодинамических свойств  $H_2$  в идеальном газе состоянии использованы надежные данные, приведенные в справочном издании [10]. В критической точке значения функций в правых частях (11) берутся при температуре  $T_c$ , причем ввиду  $\theta_\alpha, \theta_\beta \rightarrow \theta_c$  величина  $\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}^{(c)} = -\partial(\beta h_H^+) / \partial \theta$  при  $\theta = \theta_c = 0,46 / (1 + 0,54 \alpha c_s)$  [2]. Это дает  $\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}^{(c)} = 2,83$  для  $PdH_x$  и “критические” значения  $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}, \Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}$ , также указанные в таблице. Параметры  $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}, \Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}$ , определенные согласно (11), возрастают при повышении температуры, что соответствует опытным данным [3,4].

### Энтальпия и энтропия $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода в гидриде $PdH_x$

$t, ^\circ C$	$\Delta_{\beta \rightarrow \alpha}$	$\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}, \text{кДж/моль } H_2$		$\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}, \text{Дж/(К}\cdot\text{моль } H_2)$	
		Расчет по (11)	Эксп. данные, интервал $t$	Расчет по (11)	Эксп. данные, интервал $t$
<b>0</b>	4,11	<b>26,41</b>		<b>59,37</b>	
<b>50</b>	3,85	<b>29,89</b>	<b>35,13</b> [9]	<b>68,65</b>	<b>85,14</b> [9]
<b>100</b>	3,60	<b>32,98</b>	(0...180 $^\circ C$ );	<b>77,00</b>	(0...180 $^\circ C$ );
<b>150</b>	3,37	<b>35,84</b>	<b>35,94</b> [4]	<b>84,53</b>	<b>88,06</b> [4]
<b>200</b>	3,17	<b>38,50</b>	(0...250 $^\circ C$ );	<b>92,57</b>	(0...250 $^\circ C$ );
<b>241,09</b> ( $T_0=514,24 \text{ K}$ )	3,01	<b>40,51</b>	<b>39,04</b> [3]	<b>96,34</b>	<b>91,27</b> [3]
<b>250</b>	2,98	<b>40,96</b>	(-80...+50 $^\circ C$ );	<b>97,30</b>	(-80...+50 $^\circ C$ );
<b>299,71</b> ( $T_c=572,86 \text{ K}$ )	2,83	<b>43,46</b>	<b>41,03</b> [3]	<b>102,4</b>	<b>97,55</b> [3]
			(20...300 $^\circ C$ ).		(20...300 $^\circ C$ ).

С другой стороны, простота расчетов по уравнению Вант-Гоффа связана с использованием значений  $\Delta H, \Delta S$ , постоянных в требуемом интервале температур; такие экспериментальные данные и приведены в табл. 1. Задача нахождения на базе (11) приемлемых постоянных значений  $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}, \Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}$ , состоит либо в подходящей процедуре усреднения функций  $\Delta H(T), \Delta S(T)$ , либо в выборе температуры  $T_0$ , при которой эти функции определяются. Структура выражений МТВ, например (1) и (12), позволяют использовать для  $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}$  и  $\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}$  их значения, найденные при  $T_0 = T_c / (1 + \alpha c_s)$ . Для системы Pd-H эти величины приведены в табл. 1 ( $T_0=514,24 \text{ K}$ ) и использованы далее в одной из схем моделирования РСТ-диаграмм.

Сравнение рассчитанных согласно (10) температурных зависимостей давления диссоциации  $\beta$ -фазы гидрида палладия с экспериментальными данными проведено на рис. 2. Видно, что варианты расчета давления  $p_{H_2}^{(PL)}$  с зависящими от  $T$  (кривая 1) и с постоянными (прямая 2) термодинамическими параметрами  $\beta \rightarrow \alpha$ -перехода дают близкие результаты. Различия вариантов становятся заметными при тем-

пературах ниже  $70^\circ C$ , где уже сами различия экспериментальных данных из разных источников – [3] и [4,9] – имеют тот же порядок величины. Результаты расчетов, использующих постоянные значения  $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}(T_0)=40,51 \text{ кДж/моль } H_2$  и  $\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}(T_0) = 96,34 \text{ Дж/(К}\cdot\text{моль } H_2)$ , практически воспроизводят экспериментальные значения  $p_{H_2}^{(PL)}$  [3].

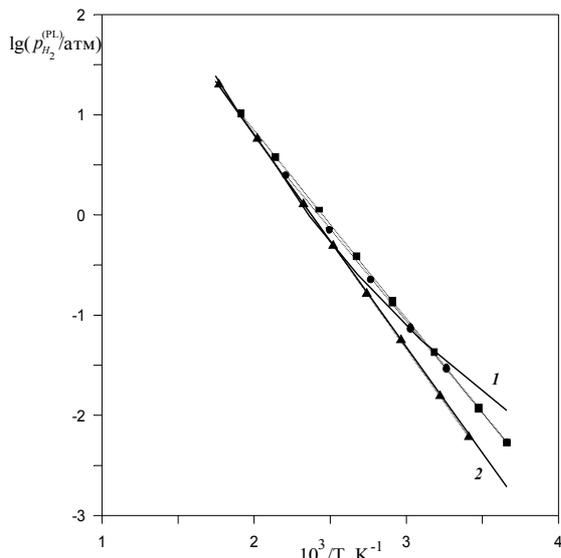


Рис. 2. Логарифм давления диссоциации  $\beta$ -фазы PdH<sub>x</sub> как функция обратной температуры. Расчет согласно (10): 1- при  $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}(T)$ ,  $\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}(T)$  (табл. 1); 2- при  $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}(T^0)$ ,  $\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}(T^0)$ . Экспериментальные данные из источников:  $\blacktriangle$  [3],  $\blacksquare$  [4],  $\bullet$  [9].

Таким образом, применение метода теории возмущений для описания свойств решеточного H-газа при довольно простых приближениях [1] позволяет получить работоспособные аналитические выражения (11) для энтальпии и энтропии разложения гидридных фаз. Обычно эти величины определяются из данных экспериментов, использующих различные методики [3,4,9] или оцениваются на основе эмпирических корреляций (см., например, [11]). Предложенная модель, напротив, дает связь между макроскопическими характеристиками  $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}$ ,  $\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}$  системы M-H и к ее микроскопическим характеристикам, имеющими ясный физический смысл [1,2].

Результаты моделирования фазовых диаграмм для системы Pd-H на базе выражения (9), т.е. при  $T < T_c$ , изображены на рис. 3 в сравнении с экспериментальными данными. Для некоторых температур экспериментально определялось только давление диссоциации  $\beta$ -фазы; эти данные также приведены на рисунке (в области плато).

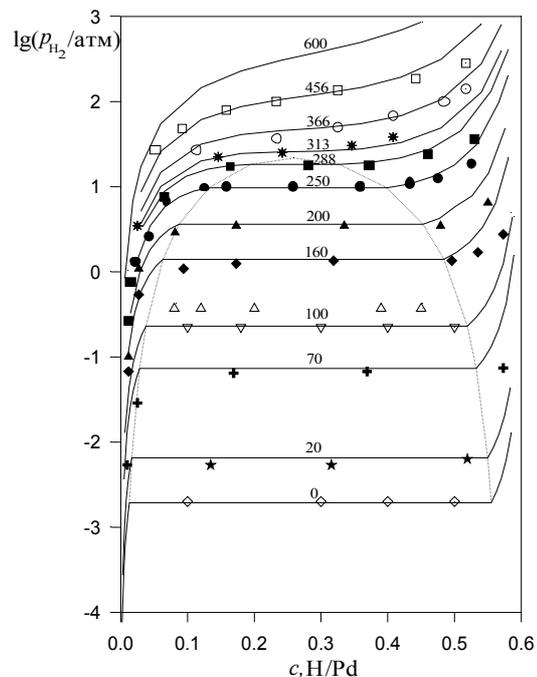


Рис. 3. Фазовая диаграмма системы Pd-H. Изотермы растворимости  $p_{H_2}(c)$ , рассчитанные согласно (9) ( $T < T_c$ ) и (13) ( $T \geq T_c$ ); температуры при кривых - в  $^{\circ}\text{C}$ . Экспериментальные данные при температурах,  $^{\circ}\text{C}$ ,  $\diamond$  [3] (плато) - 0,  $\star$  [3] - 20;  $\blacktriangle$  [3] - 70;  $\nabla$  [3] /  $\Delta$  [4] (плато) - 100,  $\blacklozenge$  [3] - 160;  $\blacktriangle$  [3] - 200;  $\bullet$  [3] - 250;  $\blacksquare$  [3] - 288;  $\ast$  [7] - 313;  $\circ$  [7] 366;  $\square$  [7] - 456. Пунктирная кривая - рассчитанные границы одно- и двухфазных областей Pd-H в плоскости  $(\lg p - c)$ , соответствующие рис. 1.

### 3. ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ В ЗАКРИТИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ $T > T_c$

Кривые  $p_{H_2}(\theta, T)$ , расположенные выше области двухфазного равновесия, т.е. не содержащие участков плато, построены на базе расчетных данных для критической точки  $\alpha$ - $\beta$ -перехода  $(\theta_c, T_c, p_{H_2}^{(c)})$  как реперной точки фазовой диаграммы в этой области. Критическое давление  $p_{H_2}^{(c)}$  может быть найдено несколькими способами. Например, оно определяется согласно (10) как предельное значение  $p_{H_2}^{(PL)}$  при  $T \rightarrow T_c$  и "критических" значениях параметров (11) (см. табл. 1). Такая процедура, однако, не учитывает первого условия в системе уравнений (3), что неизбежно увеличивает погрешность расчетов. Так, для системы Pd-H при расчетных  $\theta_c = 0,4333$  и  $T_c = 572,86$  К критическое давление  $p_{H_2}^{(c)} \cong 24$  атм при его экспериментальных значениях 19,7...20,1 атм [3,4,7]. Другой способ расчета  $p_{H_2}^{(c)}$  как предельного давления диссоциации  $\beta$ -фазы заключается в использовании выражения (10) при  $T = T_c$  с постоянными параметрами  $\Delta H_{\beta \rightarrow \alpha}$ ,  $\Delta S_{\beta \rightarrow \alpha}$ . Если определить эти параметры при  $T = T_0$  (см. табл. 1), то критическое давление  $p_{H_2}^{(c)} = p_{H_2}^{(PL)}(T_c) = 21,8$  атм.

Для критической изотермы плато на зависимостях  $p_{H_2}(\theta)$  вырождается в точку перегиба. Согласно (6) при  $T=T_c$

$$\mu_{H_2}^+(p_{H_2}, T_c) - \mu_{H_2}^+(p_{H_2}^{(c)}, T_c) = 2[\mu_H^+(\theta, T_c) - \mu_H^{+(c)}],$$

где  $\mu_{H_2}^+ = \mu_{H_2} - \mu_{H_2}^0$  определяется выражением (8) в приближениях  $B_{H_2} = 0$  (идеальный газ) или  $B_{H_2} \neq 0$ ;

величина  $\beta \mu_H^{+(c)} = \beta \mu_H^+(\theta_c, T_c) = -2,15 - \ln(1 + \alpha c_s)$ . В интервале 300...800 К с учетом данных о  $B_{H_2}$  [8] можно получить оценочное значение для последнего члена в (8):  $Bp_{H_2}/RT \cong 0,18p_{H_2}/T$ , где  $p_{H_2}$  задано в атм,  $T$  – в К. Преобразовывая разность  $\mu_{H_2}^+(p_{H_2}, T) - \mu_{H_2}^+(p_{H_2}^{(c)}, T_c)$ , получим для изотерм  $T \geq T_c$ :

$$\ln p_{H_2}(\theta, T) + 0,18 \frac{p_{H_2}(\theta, T)}{T} = Q + \frac{\Delta \Phi_{H_2}^0(T)}{R} + 2\beta [\mu_H^+(\theta, T) - \mu_H^{+(c)}], \quad (13)$$

где  $\Delta \Phi_{H_2}^0(T) = \Phi_{H_2}^0(T) - \Phi_{H_2}^0(T_c)$ ; величина  $\Phi_{H_2}^0(T) = -G_{H_2}^0(T)/T$ ,  $G_{H_2}^0$  – энергия Гиббса в стандартном идеальном-газовом состоянии [10];  $Q = \ln p_{H_2}^{(c)} + 0,18p_{H_2}^{(c)}/T_c$ . При давлении  $p_{H_2}^{(c)}$  мы использовали выражение (8) для  $\mu_{H_2}^+$  ( $B_{H_2} \neq 0$ ), чтобы избежать скачков давления  $p_{H_2}(\theta, T)$  при переходе через критическую температуру.

Выражение (13) дает РСТ-зависимости выше критической точки  $\alpha$ - $\beta$ -перехода до давлений около 400 атм. При критической температуре  $\mu_H^{+(c)} = \mu_H^{+(PL)}(T_c)$ ,  $\Delta \Phi_{H_2}^0 = 0$  и соответственно выражения (9) и (13) описывают единую критическую изотерму  $p_{H_2}(\theta, T_c)$  с точкой перегиба  $p_{H_2}(\theta_c, T_c) \equiv p_{H_2}^{(c)} = p_H^{(PL)}(T_c)$ . В приведенных величинах  $p^* = p/p^{(c)}$ ,  $T^* = T/T_c$  зависимость  $p_{H_2}(\theta, T^*)$  при  $T^* \geq 1$  приобретает вид

$$\ln p_{H_2}^* + b \left( \frac{p_{H_2}^*}{T^*} - 1 \right) = \frac{\Delta \Phi_{H_2}^0(T^*)}{R} + 2\beta [\mu_H^+(\theta, T^*) - \mu_H^{+(c)}], \quad (14)$$

где  $b = 0,18p_{H_2}^{(c)}/T_c$ . При высоких давлениях ( $p_{H_2} > 400$  атм) левые части (13) и (14) и параметр  $Q$

должны быть переопределены на основе более точных выражений для  $\mu_{H_2}^+$ , приведенных в [12].

Для системы Pd-H  $\beta \mu_H^{+(c)} = -2,258$ , откуда  $Q = 3,09$ ,  $\Phi_{H_2}^0(T_c)/R = 14,52$  [10],  $b = 0,0069$ . Расчет согласно (13) в этом случае дает закритические изотермы растворимости  $p_{H_2}(c)$  (см. рис. 3), хорошо согласующиеся с экспериментальными данными [7]. Таким образом, моделирование фазовых равновесий в гидридах на основе выражений (9) и (13) в одно- и двухфазных областях состояний приводит в целом к правильному описанию основных особенностей РСТ-диаграмм в очень широком диапазоне давлений, составляющем 6–7 порядков. Исключением являются изотермы растворимости при предельно высоких концентрациях водорода и в области наблюдаемых плавных переходов между фазовыми полями  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $(\alpha+\beta)$ , о чем необходимо сказать следующее.

Как отмечалось в работе [2], для более точного описания РСТ-диаграмм требуется обобщение предложенной простой модели с учетом всех типов взаимодействий и с одновременным детальным рассмотрением электронной подсистемы металла. Возникающие добавки к термодинамическим функциям гидрида, аналогичные соответствующим вкладам [3] в химический потенциал (1), дают, по предварительным оценкам, более точный вид изотерм растворимости при высоких концентрациях H, т.е. в области  $\beta$ -фазы. Уточнение модели в этом направлении лежит, однако, за пределами настоящей работы. Это же относится и к рассмотрению гистерезисных явлений, возможных наклонов плато давления и плавных переходов изотерм через границы одно- и двухфазных областей. Некоторые эффекты могут быть успешно описаны путем обобщения модели решеточного газа [13,14] в ее различных формулировках, в том числе и предложенной в настоящей работе.

Перспективы дальнейших исследований в рамках предложенного метода моделирования фазовых равновесий в металлгидридах связаны, прежде всего, с его обобщением на случай гидридов интерметаллических соединений как рабочих тел термосорбционных компрессоров, тепловых насосов, систем хранения водорода и др. Важной проблемой является также исследование равновесного изотопического эффекта для РСТ-диаграмм Me-H(D, T), в том числе гидридов интерметаллидов, применяемых для разделения изотопов, очистки и обогащения водорода.

## ВЫВОДЫ

Метод термодинамического описания решеточного газа атомарного водорода в рамках модифицированной теории возмущений позволяет моделировать фазовые равновесия в металлгидридах (МГ) в области неупорядоченных фаз  $\alpha$ ,  $\beta(\alpha')$ . Рассчитан-

ные энтальпия и энтропия разложения гидридных фаз и давление на плато изотерм растворимости хорошо согласуются с экспериментальными данными, подтверждая адекватность предложенной модели. Полученные PCT-зависимости для двух- и однофазных областей состояний, в том числе в закритической области, дают правильное описание основных особенностей фазовых диаграмм МГ в очень широком диапазоне давлений водорода, составляющем не менее 6 порядков. Изложенная вычислительная процедура не использует подгочных параметров или эмпирических корреляций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V.S. Marinin, K.R. Umerenkova, Yu.F. Shmal'ko, M.P. Lobko, M.V. Lototsky. Interacting lattice gas model for hydrogen subsystem of metal hydrides // *Functional materials*. 2002, v. 9, No3, p. 395–401.
2. V.S. Marinin, Yu.F. Shmal'ko, K.R. Umerenkova, M.V. Lototsky, M.P. Lobko. Critical separation point of disordered metal hydride phases in the model of interacting lattice gas // *Functional materials*. 2002, v. 9, N4, p. 587–594.
3. *Водород в металлах* /Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля (в 2-х т.). М.: «Мир», 1981, т. 1, гл. 3,5; т.2, гл.2–4.
4. Е. Фромм, Е. Гебхардт. *Газы и углерод в металлах*. М.: «Металлургия», 1980, 712 с.

5. Fujita Kinichiron, Huang Yen C., Tada Masayoshi. Studies of Equilibriums in Ta–H, Nb–H and V–H Systems // *J. Jap. Inst. Metals*. 1979, v. 43, N7, p. 601–610.
6. J.R. Lacher. A Theoretical Formula for the Solubility of Hydrogen in Palladium // *Proc. Roy. Soc.* 1937, v. 161, N A907, p. 525–545.
7. Ю.В. Левинский. *Диаграммы состояния металлов с газами*. М.: «Металлургия», 1975, 295 с.
8. Handbook of Properties of Condensed Phases of Hydrogen and Oxygen /Ed. by V.I. Verkin. New York: Hemisphere Publ. Corp., 1991, 276 p.
9. М.М. Антонова. *Свойства гидридов металлов*. Киев: «Наукова думка», 1975, 129 с.
10. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* /Под ред. В.П. Глушко. М.: «Наука», 1978, т.1.
11. A.L. Shilov, M.E. Kost, N.T. Kuznetsov. Calculation Model for the Enthalpy of Formation of Multicomponent Hydrides // *J. Less-Common Met.* 1985, v. 105, N2, p. 221–230.
12. В.С. Маринин. *Термофизика альтернативных энергоносителей*. Харьков: Форт, 1999, 212 с.
13. М.В. Лотоцкий. Модификация теории Лэйчера–Кирстеда для описания PCT-диаграмм реальных систем “водород–гидридообразующий материал” // *Вестник ХНУ, Сер. “Химия”*. 2002, вып. 5(28), с. 45–53.
14. M.V. Lototsky, V.A. Yartys, V.S. Marinin, K.R. Umerenkova, N.M. Lototsky. Modelling of Phase Equilibria in the Metal–Hydrogen Systems // *Int. Symp. of Metal–Hydrogen Systems*, Annecy, France, Sept. 2–6, 2002 (Abstracts), p. 152–153.

#### SIMULATION OF PCT-DIAGRAMS OF METAL HYDRIDES IN THE DISORDERED PHASES REGION

*V.S. Marinin, K.R. Umerenkova, Yu.F. Shmal'ko*

A model of non-ideal (interacting) lattice gas is used to study phase equilibriums in metal hydrides within the method of the thermodynamic perturbation theory. Calculated separation curves of PdH<sub>x</sub> and NbH<sub>x</sub> disordered phases and temperature dependencies of pressure on the isotherm plateau of hydrogen solubility matches well with experimental data. Mathematical expressions are obtained for enthalpy and entropy of decomposition of hydride phases and PCT-dependencies (both for the points below and above critical point of  $\alpha$ - $\beta$  transition). CT and PCT diagrams are built for different version of the proposed model.

#### МОДЕЛЮВАННЯ PCT-ДІАГРАМ МЕТАЛОГІДРИДІВ В ОБЛАСТІ НЕВПОРЯДКОВАНИХ ФАЗ

*В.С. Маринін, К.Р. Умеренкова, Ю.Ф. Шмалько*

Модель неідеального (такого, що взаємодіє) ґраткового газу застосовано для дослідження фазових рівноваг в металогідридах методом термодинамічної теорії збурень. Розраховані криві розпаду неупорядкованих фаз гідридів PdH<sub>x</sub>, NbH<sub>x</sub> і температурні залежності тиску на плато ізотерм розчинності водню добре узгоджуються з експериментальними даними. Отримано вираження для ентальпії та ентропії розкладу гідридних фаз і для PCT- залежностей – як нижче, так і вище критичної точки  $\alpha$ - $\beta$ -переходу. Побудовано СТ- і PCT-діаграми в різних варіантах запропонованої моделі.